

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06173172 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 06 . 94**

(51) Int. Cl

**D06M 15/693
C08J 5/06
D06M 13/11
D06M 13/395
// D06M101:32**

(21) Application number: **04350765**

(22) Date of filing: **04 . 12 . 92**

(71) Applicant: **UNITIKA LTD**

(72) Inventor: **KITAHARA TAKESHI
KUDO YOSHITAKA
KAWAKAMI HIROBUMI**

(54) **TREATMENT OF POLYESTER FIBER CORD FOR RUBBER-REINFORCEMENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a process for the treatment of a polyester fiber cord for the reinforcement of rubber, capable of moderately softening the cord by ordinary softening treatment, exhibiting high adhesivity and giving a product having high quality.

CONSTITUTION: A polyester fiber cord is treated with a

pretreating solution containing a surfactant, immediately treated with a 1st bath containing an epoxy compound, a blocked isocyanate compound and a rubber latex, heat-treated, treated with a 2nd bath composed of a rubber latex and a precondensate of resorcinol and formaldehyde, heat-treated again and subjected to softening treatment.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173172

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.⁵

D 0 6 M 15/693

C 0 8 J 5/06

D 0 6 M 13/11

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7310-4F

D 0 6 M 15/ 693

13/ 18

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-350765

(22)出願日

平成4年(1992)12月4日

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 北原 武司

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 工藤 佳孝

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 川上 博文

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 ゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法

(57)【要約】

【目的】 通常の柔軟化処理だけで適度に柔軟化することができ、高い接着性を示し、高品質の製品を与えるゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法を提供する。

【構成】 ポリエステル繊維コードを、界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちにエポキシ化合物、プロックドイソシアネート化合物及びゴムラテックスを含む第1浴で処理し、熱処理した後、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスからなる第2浴で処理し、再度熱処理した後、柔軟化処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル繊維コードを、界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちにエポキシ化合物、ブロックドイソシアネート化合物及びゴムラテックスを含む第1浴で処理し、熱処理した後、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスからなる第2浴で処理し、再度熱処理した後、柔軟化処理することを特徴とするゴム補強用ポリエステル繊維コードの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、タイヤ、コンベアベルト、Vベルト、ホース等のゴム補強用ポリエステル繊維コードのディップ加工方法、特に繊維材料の内部に浸透したレゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスからなる接着剤（RFL）が樹脂化することによって生じるコードの硬化、強力低下を阻止するディップ加工方法に関するものである。

【0002】

【從来の技術】 ポリエチレンテレフタレート及びこれを主体とするポリエステル繊維は、優れた物理的、化学的性質を有し、工業的に大量生産され、各方面に多用されている極めて有用な繊維であり、ゴム類の補強材料としても非常に好適な素材である。しかしながら、ポリエスチル繊維は、ゴムとの接着性が良好でないという欠点を有しており、ゴムとの接着力を高めるために接着剤で処理する必要がある。この際、十分な接着力を得るには接着剤の付着量を多くし、接着剤付与後の熱処理温度を高くすることが必要である。しかし、熱処理温度を高くするとコードが硬くなり柔軟性を失い、以後の工程、例えば、ソフニング、ゴムへのトッピング等の工程で接着剤が脱落して接着力が低下したり、コードがカール状になったり、コードに傷がつき品質低下や、強力低下が起つたりするという問題があった。

【0003】 そのため、コードの柔軟性を改良する方法が種々提案されている。その代表的な方法として、撓曲誘起部材又は屈曲部材でしごく方法がある（特公昭47-21280号、特開昭56-4767号、同62-149983号、同63-28969号、特開平2-11810号、同2-289183号等）。しかし、このような柔軟化処理は、中度な硬さのもの、例えばナイロン繊維コードのようなものに対しては効果があるものの、ゴムに対する接着性が低いポリエスチル繊維コードのように高温熱処理したものに対しては適度な柔軟性が得られず、さらに柔軟性を向上させようと、しごき張力を高くしたり、屈曲部材との接触部分を鋭角にすると接着剤が削り取られたり、コード表面に傷がつくという問題があった。

【0004】 また、ヤーンの段階で疎水性有機エスチル化合物を含有した油剤を付与し、ディップ液の内部への浸透を抑える柔軟性の優れたコードを得ようとする方法

10

20

30

40

50

が提案されている（米国特許第4,900,496号）。しかし、この方法は主としてポリアミド繊維を対象としたものであり、ポリエステル繊維の場合、この方法では満足な接着性が得られず、接着剤の付与量を多くするとソフニギング工程で接着剤の一部が脱落し、接着不良が生じたり、製品の品位が低下したりするという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、柔軟化処理時の引張り張力を高くしたり、屈曲部材との接触部分を鋭角にしたりすることなく、適度に柔軟化することができ、高い接着性を示し、高品質のゴム補強用ポリエスチル繊維コードを与えるゴム補強用ポリエスチル繊維コードの処理方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究の結果、界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちに通常のディップ処理をすることによりこの目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。ポリエスチル繊維コードを界面活性剤を含む前処理液で処理した後、直ちにエポキシ化合物、ブロックドイソシアネート化合物及びゴムラテックスを含む第1浴で処理し、熱処理した後、RFLからなる第2浴で処理し、再度熱処理した後、柔軟化処理することを特徴とするゴム補強用ポリエスチル繊維コードの処理方法。

【0008】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明におけるポリエスチル繊維コードは、ポリエチレンテレフタレート及びこれを主体とするポリエスチルフィラメント糸からなる撚糸コード及びその織物等の形態のものである。また、ポリエスチル繊維は、製糸工程でエポキシ化合物等を付与して接着性を高めたものでもよい。

【0009】 本発明における前処理液の界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の1種以上が使用される。アニオン界面活性剤としては、「ラバノールN」（松本油脂製薬社商品名）、「リボノール」（ライオン社商品名）等のアルキルサルフェート化合物、「ネオソープ」（竹本油脂社商品名）、「ラバジョン」（松本油脂製薬社商品名）等のアルキルベンゼンジンスルホネート化合物のほか、高級アルコール加工乳化油化合物、硫酸化油製品、スルホ琥珀酸ジアルキルエスチル化合物、アミド・スルホネート化合物、アルキルホスフェート化合物等が挙げられる。ノニオン界面活性剤としては、「アクチノール」、「エフコール405」（松本油脂製薬社商品名）等のポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、「ペネロールN100」、「レオポールN」（松本油脂製薬社商品名）等のポリオキシエチレンアルキルフェノール化合物のほか、ポリオキシエチレン脂肪酸エスチル、多価アル

コール・脂肪酸エステル化合物、ソルビタン・脂肪酸エステル化合物、ポリオキシエチレンアルキルアミン化合物等が挙げられる。カチオン界面活性剤としては、「ゾルテスSA」（松本油脂製薬社商品名）、「アセタミン」（花王社商品名）等のアミン及び塩、「ゾルテスB-S」（松本油脂製薬社商品名）、「ソフトエクスKW」（花王社商品名）等の第4級アミン塩のほか、アミン・ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。なお、前処理液の界面活性剤は、ポリエステル繊維に付着されている平滑剤、乳化剤等と同じイオン性のものが適当である。

【0010】前処理液は、上記界面活性剤の濃度0.01～5.0重量%の水溶液が適當で、この濃度が0.01重量%未満であると柔軟度に斑が見られ、満足な柔軟度が得られず、5.0重量%を超えると満足な接着力が得られない。

【0011】前処理液は、水溶液としてポリエステル繊維に対し、1.0～10.0重量%の量で付与される。この付与量が1.0重量%未満であるとポリエステル繊維コードに均一に付着せず、柔軟度に斑が見られ、満足な柔軟度が得られず、10.0重量%を超えると第1浴の接着剤の付着量が不足するようになり、満足な接着力が得られない。

前処理液は、噴霧法、液中への浸漬法等で付与されるが、付与後バキュームによる吸い取り、エアー吹き付け等により付与量が調節される。

【0012】前処理液には、上記界面活性剤の他に、ポリエステル繊維に使われる平滑剤等が添加されていてもよい。

【0013】本発明において、第1浴に使用されるエポキシ化合物は、通常ハロゲン含有のエポキシ類、例えばエピクロロヒドリンと多価アルコール又は多価フェノールとの反応によって合成される。この種の多価アルコール又は多価フェノールの例としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ボリプロピレングリコール、トリメチロールプロパンあるいはこれらの誘導体等の多価アルコール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノンあるいはこれらの誘導体等の多価フェノールがある。また、不飽和結合を過酢酸等で酸化して得られるシクロヘキサンエポキシド、ジグリシジルエーテル等も使用できる。そしてこれらのエポキシ化合物は第1浴の固体分中6～48重量%の範囲で添加される。

【0014】また、第1浴に使用されるブロックドイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物とブロック化剤との付加物で、具体的にはトリレインジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート化合物とフェノール、クレゾール、レゾルシン等のフェノール類、カブロラクタム、バレロラクタム等のラクタム類、アセトオキシム、シクロヘキサ

ンオキシム等のオキシム類、t-ブタノール、t-ペンタノール等の第3級アルコール類又はエチレンイミン等のブロック剤を反応させたものがある。そしてこれらのブロックドイソシアネート化合物は第1浴の固体分中10～58重量%の範囲で添加される。

【0015】また、第1浴におけるゴムラテックスとしては、「ニッポール2518FS」、「ニッポール2518GL」（日本ゼオン社商品名）、「ピラテックスJ-1904」（住友ダウ社商品名）、「JSR-0650」、「JSR-0652」（日本合成ゴム社商品名）等のV Pラテックス、「ニッポール1562」、「ニッポールLX-513」（日本ゼオン社商品名）、「クロスレン NA-10」、「クロスレン NA-20」（武田薬品工業社商品名）等のN B Rラテックス、「JR-2108」（日本合成ゴム社商品名）、「ニッポールLX-112」（日本ゼオン社商品名）等のS B Rラテックス等がある、そしてこれらのラテックスは、固体分重量比でV Pラテックス40～100%，その他のラテックス60～0%の割合で使用するのが好ましい。そしてこれらのラテックスは、第1浴の固体分中30～70重量%の範囲で添加される。

【0016】第1浴の固体分濃度は、5～20重量%となるようにするのが適當である。そして、第1浴は、ポリエステル繊維に対し、固体分付着量が1～5重量%となるように付与される。

【0017】本発明における第2浴のレゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物としては、レゾルシンとホルムアルデヒドとをモル比1：0.5～6、好ましくは1：1～3で、アルカリ又は酸性触媒を用いて縮合させた初期縮合物が適當である。

【0018】第2浴におけるゴムラテックスとしては、前記第1浴用ラテックスのほか、天然ゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス、クロルスルホン化ポリエチレンラテックス等の1種以上を使用することができる。

【0019】第2浴は、レゾルシンとホルムアルデヒドとの初期縮合物及びゴムラテックスを固体分重量比で、1：1～15、好ましくは1：3～10の割合で混合することによって調製される。ゴムラテックスの比率が小さすぎると処理コードの硬化と接着力の低下をきたし、大きすぎると処理コードの粘着性が増してトラブルを起こすと共に、満足な接着力が得られない。

【0020】第2浴には、接着性をさらに向上させる化合物、例えば、4,4'-ジフェニルメタンビスエチレン尿素等のエチレン尿素化合物をRFLの固体分に対して2～20重量%添加してもよい。

【0021】第2浴の固体分濃度は、8～25重量%となるようにするのが適當である。そして、第2浴は、ポリエステル繊維に対し、固体分付着量が1～4重量%となるように付与される。

【0022】本発明において、前処理液で処理されたコ

ードは、直ちに第1浴での処理に送られるが、必要に応じて軽い乾燥を行なってよい。

【0023】前処理液で処理されたコードは、引き続いで第1浴で処理された後、通常、80～170°Cで、0.5～5分間で乾燥された後、210～250°Cで、0.5～5分間熱処理される。

【0024】第1浴で処理され、熱処理されたコードは、次いで、第2浴で処理された後、通常、80～170°Cで、0.5～5分間で乾燥され、200～240°Cで、0.5～5分間熱処理された後、通常の柔軟化装置で柔軟化処理される。

【0025】

【作用】本発明においては、前処理液がポリエスチル繊維コードの深部に入り、第1浴及び第2浴の接着剤がポリエスチル繊維コードの深部まで入らずに樹脂化されるため、コード全体が柔らかく仕上がるものと認められる。

【0026】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、「部」は、重量部を意味し、測定法は次の方法により行った。

(1) コード強力

オートグラフを使用して、JIS-L-1017(1983)に準じて測定する。

(2) 柔軟度

ガーレー式スティフェス試験機を使用して測定する。

(値が大きい程コードが硬いことを示す。)

(3) 接着力

処理コードを、自動車タイヤ用カーカス配合ゴム中に、コード密度29エンド／2.5cmになるように埋め込んだブライ2枚を重ね合せ、50kg/cm²の加圧下で、150°Cで30分間加硫した後、温度20～25°Cで、オートグラフを使用して、引張り速度5cm/minで剥離し、その時の強力を測定する。

(4) ディップ付着量

JIS-L-1017(1983)のディップピックアップ溶解法に準じて測定する。

【0027】実施例1～7、比較例1～3

【前処理液の調製】水に、表1に示した界面活性剤及び平滑剤を水100部に対して表1に示す添加量(部)で攪拌しながら加え溶解した。

【0028】

【表1】

前処理液記号	界面活性剤		平滑剤	
	種類	添加量	物質名	添加量
A	—	0	—	0
B	アクチノール	0.1	—	0
C	〃	1.0	—	0
D	〃	3.0	—	0
E	〃	5.0	—	0
F	〃	1.0	オレイルオレエート	3.0
G	ラバジョン	3.0	—	0
H	ゾルテスBS	3.0	—	0

【0029】【第1浴の調製】水826部にエボキシ化合物用分散剤：ジオクチルサクシネートのナトリウム塩0.5部とエボキシ化合物：「デナコールEX-313」(ナガセ化成工業社商品名)16部を攪拌しながら加えて溶解した。次いで、ブロックドイソシアネート化合物：「ブロミネートXC-939」(武田薬品工業社商品名)(25重量%分散液)73部を混合した後、VPラテックス：「ニッポール2518GL」(40重量%分散液)51部と、NBRラテックス：「ニッポール1562」(40重量%分散液)34部を混合攪拌した。

【0030】【第2浴の調製】水544部に10%水酸化ナ

40 トリウム水溶液5部を加えた後、レゾルシン19部を添加し、攪拌、溶解した、次いで、37%ホルムアルデヒド水溶液28部を加え、5分間攪拌し、25°Cで6時間反応させた。得られた反応液を固形分濃度40%のVPラテックス：「ニッポール2518GL」396部に攪拌しながら加え、さらに28%アンモニア水22部を攪拌しながら加え、10分間攪拌し、混合した後、25°Cで18時間熟成させた。

【0031】【コードの処理】1500d/252fのポリエチレンテレフタレート糸2本を、下撚40回/10cm、上撚40回/10cmの撚数で撚糸してコードとし、リツツラー社製コンピュートリーターを用いて、上記の前処理液に浸漬

し、バキュームにより付着量を 5 重量%に調節した。次いで このコードを乾燥することなく、上記の第 1 没に浸漬（固形分付着量 1.5~2.5 重量%）し、140°Cで 120 秒間乾燥した後、240°Cで 60 秒間熱処理した。続いて、このコードを上記の第 2 没に浸漬（固形分付着量 1.5~2.5 重量%）し、140°Cで 120 秒間乾燥した後、240°Cで 60 秒間熱処理した。最後に、このコードに通常の柔軟化処理を施した。

【0032】このようにして得られた処理コードの性能等を表 2 に示す。比較のため柔軟化処理を施さないコードの性能等も併記した。また、参考例は比較例 1 において柔軟化装置における引張り張力を高めて柔軟化を強化した例を示す。

【0033】

【表 2】

	前処理液	柔軟化処理	コード強力 kg	柔軟度 g/コード	接着力 kg/2.5cm	ディップ付着量 %
比較例 1	-	有	23.0	6.8	31.0	4.3
		無	22.7	8.7	31.2	4.3
比較例 2	A	有	23.2	4.0	30.8	4.1
		無	23.1	6.7	30.7	4.1
実施例 1	B	有	23.1	3.0	30.5	4.1
		無	23.0	6.2	30.5	4.1
実施例 2	C	有	23.3	2.5	30.4	4.2
		無	23.1	5.5	30.3	4.2
実施例 3	D	有	23.2	2.3	30.3	4.1
		無	23.0	5.8	30.4	4.1
実施例 4	E	有	23.1	2.3	29.8	4.1
		無	23.0	5.4	29.8	4.1
実施例 5	F	有	23.4	2.2	30.0	4.1
		無	23.1	5.1	30.0	4.1
実施例 6	G	有	23.3	2.3	30.1	4.1
		無	23.1	5.3	30.2	4.1
実施例 7	H	有	23.2	2.4	30.5	4.2
		無	23.0	5.5	30.4	4.2
参考例	-	強化	22.9	6.0	30.1	4.3

【0034】表 2 から明らかなように、実施例 1~7 では、接着力を損なわずに適度な柔軟度を備えた処理コードが得られた。これに対し前処理なしの比較例 1 では、接着力は良好であるものの、通常の柔軟化処理だけでは柔軟度において不満があり、参考例のように柔軟化を強化しても十分な柔軟度が得られなかった。また、比較例 2 は水により前処理した例であり、柔軟度において不満足であった。（なお、水に浸漬する前処理法で長時間操

業すると時間の経過と共に柔軟度が向上した。これは製糸油剤中の成分として繊維に付与された界面活性剤が水中に溶け出したためと認められ、前処理液に始めから界面活性剤を含有させておくことが効果的であることを裏付けるものであった。）

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、柔軟化処理時の引張り張力を高くしたり、屈曲部材との接触部分を鋭角にした

りすることなく、通常の柔軟化処理で適度に柔軟化する
ことができ、高い接着性を示し、高品質のゴム補強用ボ

リエステル繊維コードを与えるゴム補強用ポリエステル
繊維コードの処理方法が提供される。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁵
D 0 6 M 13/395
// D 0 6 M 101:32

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

D 0 6 M 13/42